



TITLE:

海水・苦汁に對するマグネシウムの定量法知見

AUTHOR(S):

石橋, 雅義; 早川, 久雄; 藤永, 太一郎

CITATION:

石橋, 雅義 ...[et al]. 海水・苦汁に對するマグネシウムの定量法知見. 京都大学化研講演集 1949, 17: 99-101

ISSUE DATE:

1949-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73875>

RIGHT:

以上の計算に依り第一段には Cathode 抵抗値の低いもの、第二段には陽極負荷抵抗の低いもの、例えば 6SS7, 2A3 の組合せの様なものが考えられ、位相のズレさえ無ければ十數 MC 迄發振し得る可能性を有する事が解つた。

4. 結 言 以上の實驗並びに計算により 増巾器を慎重に設計して 波型歪、位相のズレを除いた場合には廣周波域に亘り安定且明瞭な正弦波を發振し得ると共に、可成り計算値と合致した結果を示す事を認めた。依つて、目下更に廣周波域の發振を實驗すると共に此を使用し、變形した矩形波、衝擊波發生裝置を試作實驗中であり他の機會に發表の豫定である。

海水・苦汁に對するマグネシウムの 定量法知見

石橋雅義・早川久雄・藤永太一郎

輕金屬マグネシウムの重要性は今後益々期待されるのであるが、戦後の本邦に於けるこのものの資源は専ら海洋(海水、苦汁)に求めなければならぬ。

あらゆる化學元素の資源的開發並びに物質的價値の決定及び向上の爲に、該元素の定量分析は必須不可欠の重要性を有する。されば海水、苦汁等に於けるマグネシウムの定量分析は極めて大切であり、且つ共存するカルシウムとの分離も亦頗る肝要な問題である。

從來行はれて居たマグネシウムの重量分析法、即ち磷酸鹽法、オキシソル法等に對し、著者等は中和滴定法及び電流滴定法による新容量分析法を提唱し、併せて重量分析の際の蓆酸によるカルシウム分離法の簡易化につき行つた實驗要旨を報告する。

1. Ca より Mg の簡易分離法 從來法に比し異る所は、試料溶液に NH_4Cl を加へ HCl 酸性の儘蓆酸アンモニウムを加へておき、加熱、煮沸直前に於てメチルレッドを變色し終る様に NH_4OH を加へる點であつて、沸騰後は可及的迅速に冷却、濾過、洗滌を行うのである。之によれば、從來法の如く再沈澱を行わないでも完全に分離定量されることが知られた。尙、下記海水の各滴定研究に於て、重量分析にこの分離法を適用し満足すべき結果を得た。

2. 中和滴定による Mg の定量 試料溶液(Mgとして 30mg 以下)にメチルオレンジを加へ HCl にて極微酸性とし、 CO_2 を追ひ出し、之を KOH で中和し滴定の出發點とする。之に KOH 標準溶液を一定過剰加へ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を沈澱せしめ、加熱煮沸し、放冷後 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を吸引、濾過、洗滌し、濾液洗液を合して 250ml に正確に稀釋し、その 50ml をとり HCl 標準溶液を以て中和滴定し、消費された KOH の量より Mg を定量した。KOH (又は NaOH) 標準溶液は、特に CO_2 を含んでゐてはならない。Ca が Mg と等量以上共存する時は正誤差を生ずる。第 1 表は、海水に對してこの滴定法を用いた分析結果である。

第 1 表

海 水	0.0999N-KOH	0.10122N-HCl	見出されたMg	重量法によるMg	誤 差
20ml	25ml	0.77ml	25.63mg	25.54mg	+0.09mg
"	"	0.74ml	25.81mg	"	+0.27mg
"	35ml	2.73ml	25.73mg	"	+0.19mg

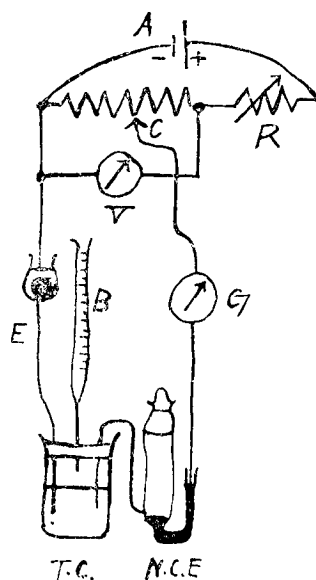
第2表は、同じく苦汁(20倍に稀釋)に應用した實驗結果を示す。

第 1 表

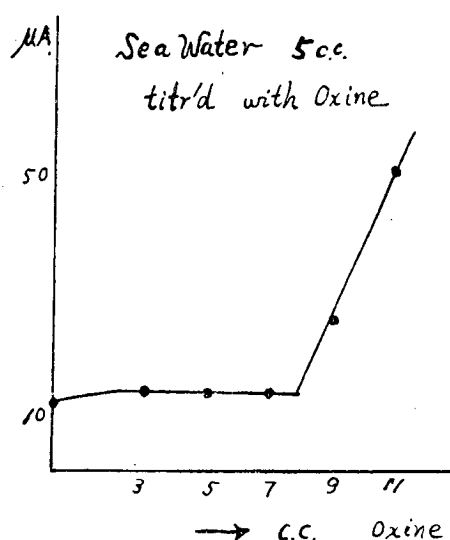
苦汁(X20)	0.10085N-KOH	0.10741N-HCl	見出されたMg	重量法によるMg	誤 差
10ml	35ml	2.16ml	28.82mg	28.90mg	-0.08mg
"	"	2.13ml	29.01mg	"	+0.11mg
"	"	2.15ml	28.88mg	"	-0.12mg

更に別法として $Mg(OH)_2$ 沈澱を一定量の H_2SO_4 に溶かし、KOH で逆滴定も行つたのであるが、この場合は少々負誤差を生じる。前記の滴定法は、 $Mg(OH)_2$ の洗滌に困難があるが、迅速容易に良好な結果が得られるものである。

第 1 圖



第 2 圖



3. 電流滴定による Mg の定量 水銀滴下電極を指示電極と、 $0.1N-NH_4Cl, NH_4OH$ 緩衝溶液内に於て、オキシン標準溶液を以て直接に滴定した。即ち、第1圖に於て R, C を適當に加減する事により、水銀滴下陰極 E、と規定甘汞陽極 N.C.E. の間に 1.6V の分極電極が加はる様になし、滴定槽 T.C. に試料(例へば、上記の緩衝溶液 25ml に海水 5ml を加へたも

の)を入れ、檢流計 G の讀みをとる。次にオキシナルコール標準溶液を一定量加へ、毎回水素瓦斯攪拌をなし、電流の讀みをとる。加へたオキシンの量を横軸に、電流の大きさを縦軸にとると第 2 圖の如き滴定曲線が得られる。即ち、1.6V に於ては Mg は還元を受けないから、Mg オキシン鹽が沈澱する間は電流値は殘餘電流の範圍で一定である。然し、オキシンが過剰になると、その還元に基づく電流が急増して終結點が定められる。實際上、オキシンの添加は終結點の前後各 2 回で充分正確に定まる。第 3 表は、海水（魚崎海岸採取、鹽素量=15.74）に對し、この滴定法を用いた結果を示し、第 4 表は同じく苦汁（日本マグネ株式會社の濃厚苦汁を 10 倍稀釋したもの）に對し應用した結果である。

第 3 表

海 水	オキシン溶液	オキシン力價	見出された Mg	重量法による Mg	誤 差
5ml	8.05ml	0.678	5.458mg	5.455mg	-0.003mg
〃	8.05ml	〃	5.458mg	〃	-0.003mg
〃	8.00ml	〃	5.424mg	〃	-0.031mg

第 4 表

苦汁 (X10)	オキシン溶液	オキシン力價	見出された Mg	重量法による Mg	誤 差
2ml	28.30ml	0.672	19.02mg	19.05mg	-0.03mg
1ml	14.00ml	〃	9.40mg	9.53mg	-0.13mg

上記滴定法に於ては、NH₄鹽が過剰に存在する故に共存する Ca は海水程度では影響がないことが知られた。従つて豫め除去しなくても定量的結果が得られる。即ち、本滴定法により海水はその儘オキシン溶液で直接滴定され、而も稀薄微量の Mg が容易に定量される特徴がある。

因みに Wattenberg の與えた數値を用い、鹽素量から計算した Mg は 5.430 mg/15cc であつて、第 3 表の値と驚くべき一致を示し、海水主要成分の均一性を如實に表わしている。

ベントナイトの膨潤度に關する二・三の知見

小野宗三郎・渡邊 武彦

ベントナイトの膨潤現象の原因につき知見を得る如き實驗結果を得たるにより報告す。

供試ベントナイトは新潟縣産及北海道産のもので、本報文にては代表として新潟縣産のものにつき得られた結果を述べる。

1. 膨潤度の測定方法：本實驗に用いたる方法は、内容 30cc の目盛及栓付圓筒を用い、之に